

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

SUMITA et al
March 25, 2004
BSKD, LLP
703205-8000
0171-16772031
104

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月28日

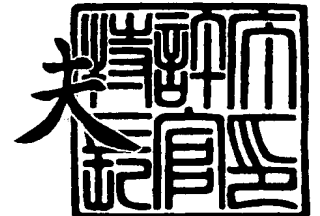
出願番号
Application Number: 特願2003-089868
[ST. 10/C]: [JP 2003-089868]

出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3069019

【書類名】 特許願

【整理番号】 15130

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 23/29

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 隅田 和昌

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 加藤 馨

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 小島 得栄

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 塩原 利夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

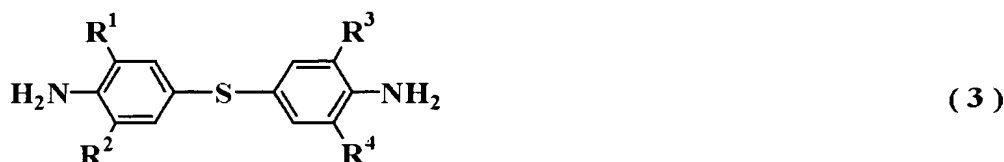
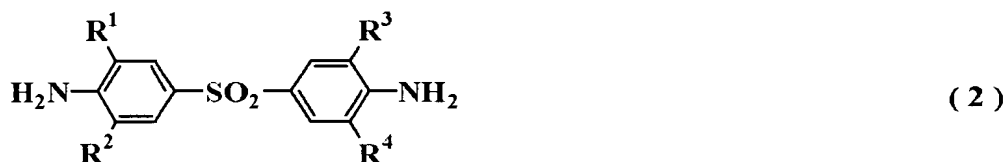
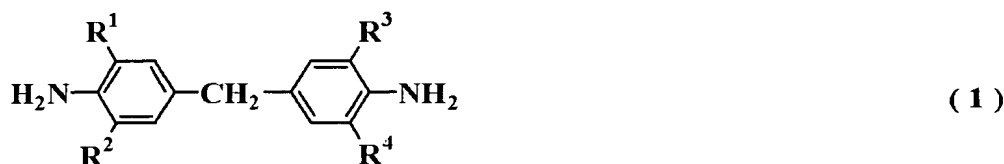
【発明の名称】 液状エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 液状エポキシ樹脂

(B) 下記一般式 (1) ~ (3) で表され、純度が 99% 以上の芳香族アミン化合物の 1 種又は 2 種以上を 5 重量% 以上含有する芳香族アミン系硬化剤

【化 1】

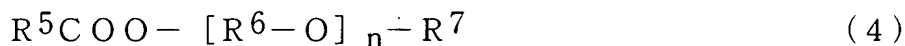


(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の一価炭化水素基である。)

(C) 無機質充填剤

(D) 沸点が 130℃ 以上 250℃ 以下のエステル系有機溶剤を (A), (B) 成分の総量 100 重量部に対して 0.5 ~ 10 重量部を含有することを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 (D) 成分が下記一般式 (4)



(式中、 R^5 、 R^7 は炭素数 1 ~ 6 の一価炭化水素基、 R^6 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基である。 n は 0 ~ 3 の整数である。)

で表されるエステル系有機溶剤である請求項 1 記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 液状エポキシ樹脂と (B) 芳香族アミン系硬化剤との配合モル比 [(A) / (B)] が 0.7 以上 0.9 以下であり、この組成物の靱

性値 K_{1c} が 3.5 以上である請求項 1 又は 2 記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 更に、アルケニル基含有エポキシ樹脂又はアルケニル基含有フェノール樹脂のアルケニル基と、下記平均組成式 (5)



(式中、 R^8 は置換又は非置換の一価炭化水素基、 a は 0.01 ~ 0.1、 b は 1.8 ~ 2.2、 $1.81 \leq a + b \leq 2.3$ を満足する正数である。)

で表される 1 分子中の珪素原子の数が 20 ~ 400 であり、かつ珪素原子に直接結合した水素原子 (SiH 基) の数が 1 ~ 5 であるオルガノポリシロキサンの SiH 基との付加反応により得られる共重合体からなるシリコン変性樹脂を含有する請求項 1、2 又は 3 記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の液状エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された半導体装置。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の液状エポキシ樹脂組成物の硬化物をアンダーフィル材として封止したフリップチップ型半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体封止用として粘度が低く、作業性が非常に好適で、シリコンチップの素子表面（特に感光性ポリイミド、窒化膜、酸化膜）との密着性が非常に良好であり、耐湿性の高い硬化物を与え、特にリフロー温度 260℃ 以上の高温熱衝撃に対して優れた封止材となり得る液状エポキシ樹脂組成物、及びこの組成物の硬化物にて封止された半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

電気機器の小型化、軽量化、高機能化に伴い、半導体の実装方法もピン挿入タイプから表面実装が主流になっている。また、半導体素子の高集積化に伴い、ダイサイズの一辺が 10 mm を超えるものもあり、ダイサイズの大型化が進んでいる。このような大型ダイを用いた半導体装置では、半田リフロー時にダイと封止材にかかる応力が増大し、封止材とダイ及び基板の界面で剥離が生じたり、

基板実装時にパッケージにクラックが入るといった問題がクローズアップされてきている。

【0003】

更に、近い将来に鉛含有半田が使用できなくなることから、鉛代替半田が多数開発されている。この種の半田は、熔融温度が鉛含有の半田より高くなることから、リフローの温度も260～270℃で検討されており、従来の液状エポキシ樹脂組成物の封止材では、より一層の不良が予想される。このようにリフローの温度が高くなると、従来においては何ら問題のなかったフリップチップ型のパッケージもリフロー時にクラックが発生したり、チップ界面、基板界面との剥離が発生したり、その後の冷熱サイクルが数百回以上経過すると樹脂又は基板、チップ、バンプ部にクラックが発生するという重大な問題が起こるようになった。

【0004】

また、高集積化が進むに連れて、リード線を用いた半導体のリード間のピッチが狭くなり、樹脂が入り込まなくなったり、フリップチップ型半導体装置においてもバンプ間ピッチが狭くなり、注入性が悪くなるといった問題が起こるようになってきた。

【0005】

【特許文献1】

特開平10-158365号公報

【特許文献2】

特開平10-158366号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、シリコンチップの表面、特に感光性ポリイミド樹脂や窒化膜との密着性に優れ、かつ強靱性に優れた硬化物を与え、リフローの温度が従来温度240℃付近から260～270℃に上昇しても不良が発生せず、更にPCT(121℃/2.1atm)などの高温多湿の条件下でも劣化せず、-65℃/150℃の温度サイクルにおいて数百サイクルを超えても剥離、クラックが発生しない半導体装置の封止材となり得る液状エポキシ樹脂

脂組成物、及びこの組成物の硬化物で封止された半導体装置を提供することを目的とする。

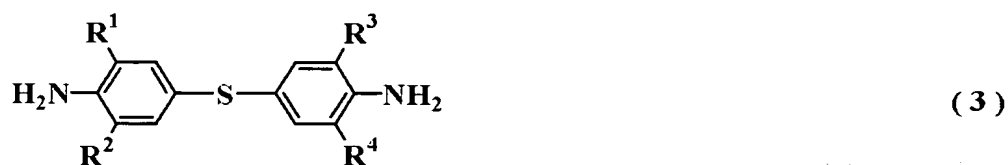
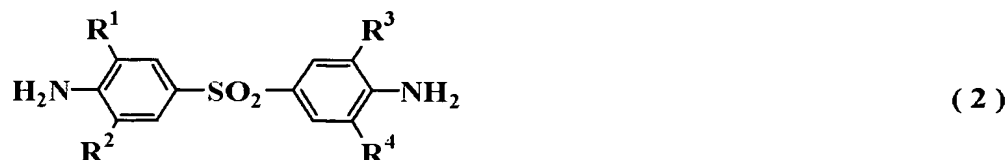
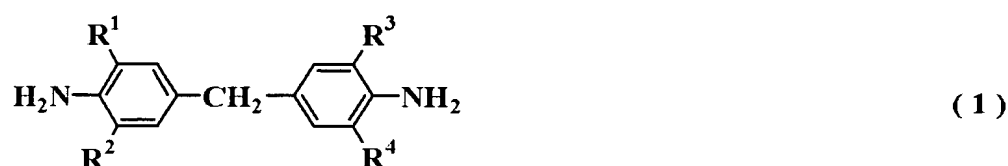
【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、(A) 液状エポキシ樹脂、(B) 芳香族アミン系硬化剤、(C) 無機質充填剤、及び(D) 沸点が130℃以上250℃以下のエステル系有機溶剤を(A)、(B)成分の総量100重量部に対して0.5～10重量部含有する液状エポキシ樹脂組成物であって、(B) 芳香族アミン系硬化剤として、下記一般式(1)～(3)で表される少なくとも1種類の純度が99%以上の芳香族アミン化合物を硬化剤全体の5重量%以上含むものを用いることにより、シリコンチップの表面、特に感光性ポリイミド樹脂や窒化膜、とりわけ窒化膜との密着性に優れ、PCT(120℃/2.1atm)などの高温多湿の条件下でも劣化せず、熱衝撃に対して優れており、特に大型ダイサイズの半導体装置の封止材として有効であることを知見した。

【0008】

【化2】



(式中、R¹～R⁴は水素原子又は炭素数1～6の一価炭化水素基である。)

【0009】

即ち、上記芳香族アミン系硬化剤は、半導体封止材としては公知であり、特に特開平10-158365号公報（特許文献1）、特開平10-158366号公報（特許文献2）では、上記一般式（1）～（3）で表される芳香族アミン系硬化剤と同様なアミン硬化剤を用いており、また特開平10-158366号公報においては、エポキシ樹脂と硬化剤のモル比において、硬化剤1モルに対しエポキシ樹脂を0.9モル以下の硬化剤が過多の場合は、過剰に未反応のアミノ基が残存することとなり、耐湿性の低下・信頼性の低下に繋がるとしているが、本発明は、エポキシ樹脂と上記一般式（1）～（3）で表される芳香族アミン系硬化剤とのモル比を特に0.7以上0.9以下の範囲で用いることによって、シリコンチップの表面、特に感光性ポリイミド樹脂や窒化膜との密着性に優れ、かつ熱衝撃性が著しく向上し、高温多湿下でも優れた特性を得ることが可能となることを見出した。

【0010】

更に、特開平10-158366号公報においては、粒径が50ミクロン以上のものが0%、20ミクロン以上のものが30%以下である充填剤を用いているが、40ミクロン以下のギャップサイズである狭ギャップのフリップチップ型半導体装置では、充填剤のサイズが大きく、未充填などの問題が生じるおそれがある。一方、公知である狭ギャップフリップチップ型半導体装置用の充填剤では粘度が高くなり、十分な注入性が得られない。そこで、沸点が130℃以上250℃以下の特定のエステル系有機溶剤を用いることにより、低粘度化が可能となり、かつ注入時及び硬化時にボイドが発生することなく作業性が向上することを見出した。また、含有量を最適化することにより、この有機溶剤を用いても信頼性に優れ、特に大型ダイサイズの半導体装置の封止材として有効となり得ることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0011】

従って、本発明は、

(A) 液状エポキシ樹脂

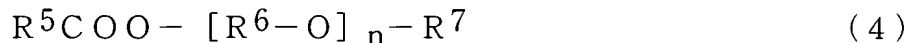
(B) 上記一般式（1）～（3）で表され、純度が99%以上の芳香族アミン化合物の1種又は2種以上を5重量%以上含有する芳香族アミン系硬化剤

(C) 無機質充填剤

(D) 沸点が130℃以上250℃以下のエステル系有機溶剤を(A), (B)成分の総量100重量部に対して0.5～10重量部を含有する液状エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0012】

この場合、(A) 液状エポキシ樹脂と (B) 芳香族アミン系硬化剤との配合モル比 $[(A)/(B)]$ が0.7以上0.9以下であり、この組成物の靱性値 K_{1c} が3.5以上であることが好ましい。また、(D) 成分としては、下記一般式(4)



(式中、 R^5 、 R^7 は炭素数1～6の一価炭化水素基、 R^6 は炭素数1～6のアルキレン基である。 n は0～3の整数である。)

で表されるエステル系有機溶剤を用いることが好ましく、更に、アルケニル基含有エポキシ樹脂又はアルケニル基含有フェノール樹脂のアルケニル基と、下記平均組成式(5)



(式中、 R^8 は置換又は非置換の一価炭化水素基、 a は0.01～0.1、 b は1.8～2.2、 $1.81 \leq a+b \leq 2.3$ を満足する正数である。)

で表される1分子中の珪素原子の数が20～400であり、かつ珪素原子に直接結合した水素原子(SiH 基)の数が1～5であるオルガノポリシロキサン中の SiH 基との付加反応により得られる共重合体からなるシリコーン変性樹脂を配合することができる。

【0013】

本発明は、上記液状エポキシ樹脂組成物に加え、この液状エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された半導体装置、並びにこの液状エポキシ樹脂組成物の硬化物をアンダーフィル材として封止したフリップチップ型半導体装置を提供する。

【0014】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

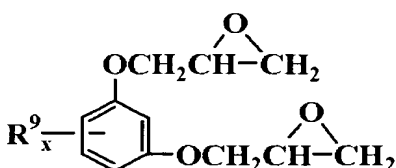
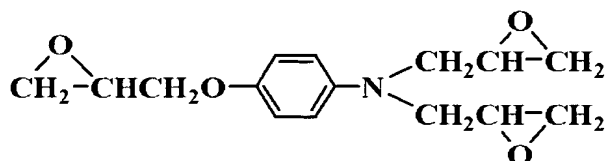
本発明の液状エポキシ樹脂組成物において、液状エポキシ樹脂(A)は、1分

子内に 3 官能基以下のエポキシ基を含有する常温で液状であるエポキシ樹脂なら、いかなるものでも使用可能であるが、25℃における粘度が 2,000 ポイズ以下、特に 500 ポイズ以下のものが好ましく、具体的には、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェニルグリシジルエーテルなどが挙げられ、この中で室温で液状のエポキシ樹脂を使用する。

【0015】

また、本発明のエポキシ樹脂は、下記構造で示されるエポキシ樹脂を侵入性に影響を及ぼさない範囲で含有していてもよい。

【化 3】



(6)

【0016】

ここで、 R^9 は水素原子、又は炭素数 1～20、好ましくは 1～10、更に好ましくは 1～3 の一価炭化水素基であり、一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基等が挙げられる。また、 x は 1～4 の整数、特に 1 又は 2 である。

【0017】

なお、上記式 (6) のエポキシ樹脂を配合する場合、その配合量は、全エポキシ樹脂中 25 重量%以上、より好ましくは 50 重量%以上、更に好ましくは 75 重量%以上であることが推奨される。25 重量%未満であると組成物の粘度が上昇したり、硬化物の耐熱性が低下したりするおそれがある。なお、その上限は 100 重量%でもよい。

上記一般式 (6) のエポキシ樹脂の例としては、日本化薬社製 RE600NM

等が挙げられる。

【0018】

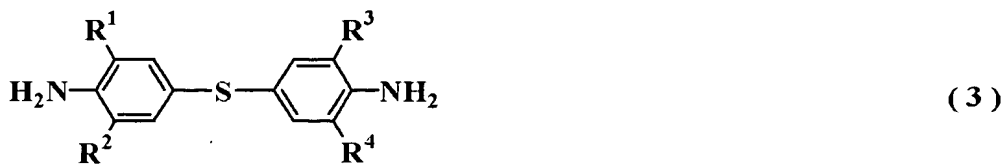
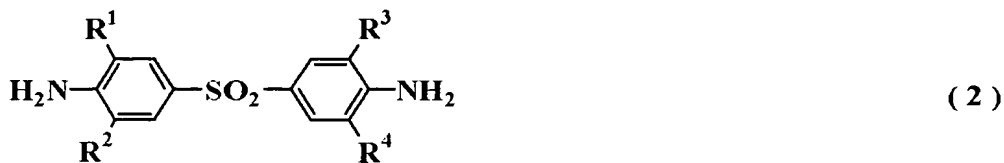
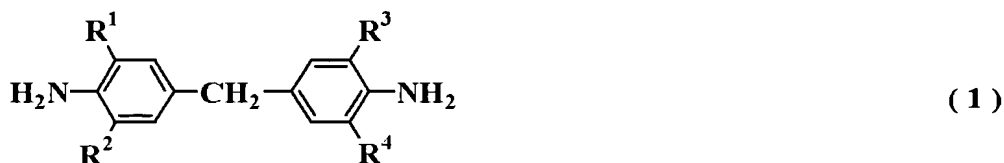
上記液状エポキシ樹脂中の全塩素含有量は、1,500ppm以下、望ましくは1,000ppm以下であることが好ましい。また、100℃で50%エポキシ樹脂濃度における20時間での抽出水塩素が10ppm以下であることが好ましい。全塩素含有量が1,500ppmを超え、又は抽出水塩素が10ppmを超えると半導体素子の信頼性、特に耐湿性に悪影響を与えるおそれがある。

【0019】

次に、本発明に使用する芳香族アミン系硬化剤(B)は、下記一般式(1)～(3)で表される少なくとも1種類の、純度が99%以上の芳香族アミン化合物を硬化剤全体の5重量%以上、好ましくは10～100重量%、より好ましくは20～100重量%含有する。一般式(1)～(3)で表される芳香族アミン化合物が、硬化剤全体の5重量%未満であると、接着力が低下したり、クラックが発生する。また純度が99%未満であると、匂いが強いため生産作業性に劣る。なお、ここでいう純度とは、モノマーの純度である。

【0020】

【化4】



(式中、R¹～R⁴は水素原子又は炭素数1～6の一価炭化水素基である。)

【0021】

ここで、 $R^1 \sim R^4$ の一価炭化水素基としては、炭素数1～6、特に1～3のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基などや、これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部を塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子で置換したフロロメチル基、ブロモエチル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換一価炭化水素基を挙げることができる。

【0022】

また、上記芳香族アミン化合物以外の硬化剤としては、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン等の低分子芳香族アミンであることが好ましい。

【0023】

上記芳香族アミン系硬化剤は、通常、常温で固体であり、そのまま配合すると樹脂粘度が上昇し、作業性が著しく悪くなるため、予めエポキシ樹脂と熔融混合することが好ましく、後述する指定の配合量で、70～150℃の温度範囲で1～2時間熔融混合することが望ましい。混合温度が70℃未満であると芳香族アミン系硬化剤が十分に相溶しにくくなるおそれがあり、150℃を超える温度であるとエポキシ樹脂と反応して粘度上昇するおそれがある。また、混合時間が1時間未満であると芳香族アミン系硬化剤が十分に相溶せず、粘度上昇を招くおそれがあり、2時間を超えるとエポキシ樹脂と反応し、粘度上昇するおそれがある。

【0024】

なお、本発明に用いられる芳香族アミン系硬化剤の総配合量は、液状エポキシ樹脂と芳香族アミン系硬化剤との配合モル比〔(A)液状エポキシ樹脂／(B)芳香族アミン系硬化剤〕を0.7以上0.9以下、好ましくは0.7以上0.9未満、更に好ましくは0.7以上0.85以下の範囲にすることが推奨される。配合モル比が0.7未満では未反応のアミン基が残存し、ガラス転移温度の低下となり、また密着性が低下するおそれがある。逆に0.9を超えると靱性値 K_{1c} が下がり、硬化物が硬く脆くなり、リフロー時又は温度サイクル時にクラックが

発生するおそれがある。

【0025】

一方、本発明に用いられる無機質充填剤（C）は、膨張係数を小さくする目的から、従来より知られている各種の無機質充填剤を添加することができる。無機質充填剤として、具体的には、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ボロンナイトライド、チッカアルミ、チッカ珪素、マグネシア、マグネシウムシリケート、アルミニウムなどが挙げられる。中でも真球状の熔融シリカが低粘度化のため望ましい。なお、これらの無機質充填剤は、シランカップリング剤等で表面処理されたものであってもよいが、表面処理なしでも使用できる。

【0026】

本発明の組成物をポッティング材として使用する場合、平均粒径が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ で、最大粒径が $75 \mu\text{m}$ 以下、特に $50 \mu\text{m}$ 以下のものが望ましい。平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満では粘度が高くなり、多量に充填できない場合があり、一方 $20 \mu\text{m}$ を超えると粗い粒子が多くなり、リード線につまり、ボイドとなるおそれがある。

【0027】

この場合、無機質充填剤の配合量は、エポキシ樹脂100重量部に対して100～1,000重量部の範囲が好ましい。100重量部未満では、膨張係数が大きく冷熱試験においてクラックの発生を誘発させるおそれがある。1,000重量部を超えると、粘度が高くなり流動性の低下をもたらすおそれがある。

【0028】

なお、アンダーフィル材として使用する場合には、侵入性の向上と低線膨張化の両立を図るためフリップチップギャップ幅（基板と半導体チップとの隙間）に対して平均粒径が約 $1/10$ 以下、最大粒径が $1/2$ 以下とすることが好ましい。

【0029】

この場合の無機質充填剤の配合量としては、エポキシ樹脂100重量部に対して50～500重量部とすることが好ましく、より好ましくは100～400重量部の範囲で配合する。50重量部未満では、膨張係数が大きく、冷熱試験にお

いてクラックの発生を誘発させるおそれがある。500重量部を超えると、粘度が高くなり、薄膜侵入性の低下をもたらすおそれがある。

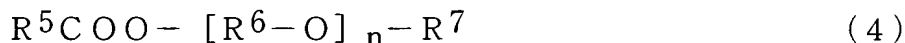
【0030】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、特に作業性を向上させるため、粘度を低下させる目的から、沸点が130℃以上250℃以下のエステル系有機溶剤を用いる。好ましくは140℃以上230℃以下、更に好ましくは150℃以上230℃以下である。

沸点が130℃未満であると、デイスペンス時又は硬化時に溶剤が揮発し、ボイドのおそれがある。250℃を超えると硬化時に溶剤が揮発しきれず、強度の低下や密着性の低下を引き起こすおそれがある。

【0031】

エステル系有機溶剤以外のアルコール系溶剤では、アルコール性水酸基とアミンが容易に反応し、保存性が著しく悪くなるおそれがあり、芳香族系溶剤では、沸点が低く、ボイドの原因になるおそれがある。このような見地から、安全性を考慮して下記一般式(4)で表されるエステル系有機溶剤が好ましい。



(式中、 R^5 、 R^7 は炭素数1～6の一価炭化水素基、特にアルキル基、 R^6 は炭素数1～6のアルキレン基である。 n は0～3の整数である。)

【0032】

上記式(4)で表されるエステル系有機溶剤の具体例としては、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

【0033】

(D) 成分の配合量は、組成物中の液状エポキシ樹脂と硬化剤の合計量100重量部に対して0.5～10重量部、望ましくは1～10重量部である。0.5重量部未満では十分に低粘度の効果が得られず、10重量部を超えると架橋密度が低下し、十分な強度が得られなくなる。

【0034】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、応力を低下させる目的でシリコーンゴム、シリコーンオイルや液状のポリブタジエンゴム、メタクリル酸メチルブタジエンスチレンよりなる熱可塑性樹脂などを配合してもよい。好ましくは、アルケニル基含有エポキシ樹脂又はフェノール樹脂のアルケニル基と下記平均組成式(5)で示される1分子中の珪素原子の数が20～400であり、かつ珪素原子に直接結合した水素原子(SiH基)の数が1～5であるオルガノポリシロキサン(SiH基との付加反応により得られる共重合体からなるシリコーン変性樹脂)を配合することが好ましい。



(式中、 R^8 は置換又は非置換の一価炭化水素基、 a は0.01～0.1、 b は1.8～2.2、 $1.81 \leq a + b \leq 2.3$ を満足する正数である。)

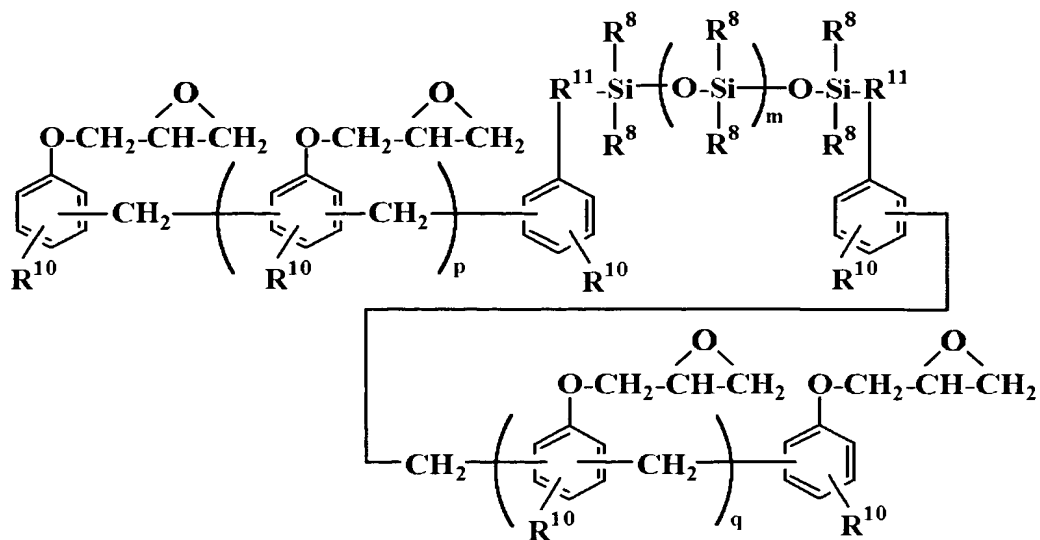
【0035】

なお、 R^8 の置換又は非置換の一価炭化水素基としては、炭素数1～10、特に1～8のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基などや、これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部を塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子で置換したフロロメチル基、ブロモエチル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換一価炭化水素基を挙げることができる。

上記共重合体としては、中でも下記構造のものが望ましい。

【0036】

【化5】



【0037】

上記式中、 R^8 は上記と同じであり、 R^{10} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 R^{11} は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。 m は4～199、好ましくは19～99の整数、 p は1～10の整数、 q は1～10の整数である。

【0038】

上記共重合体をジオルガノポリシロキサン単位がエポキシ樹脂100重量部に対して0～20重量部、特に2～15重量部含まれるように配合することで応力をより一層低下させることができる。

【0039】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、更に必要に応じ、接着向上用炭素官能性シラン、カーボンブラックなどの顔料、染料、酸化防止剤、その他の添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。但し、本発明においては、表面処理剤として使用する以外に接着向上用炭素官能性シラン等としてアルコキシ系シランカップリング剤を添加しないことが好ましい。

【0040】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、例えば、液状エポキシ樹脂、芳香族アミン系硬化剤、あるいは液状エポキシ樹脂と芳香族アミン系硬化剤との熔融混合物

、それに無機質充填剤、有機溶剤及びその他の添加剤等を同時に又は別々に、必要により加熱処理を加えながら、攪拌、溶解、混合、分散させることにより得ることができる。これらの混合、攪拌、分散等の装置としては、特に限定されるものではないが、攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロール、ボールミル、プラネタリーミキサー、ビーズミル等を用いることができる。またこれら装置を適宜組み合わせて使用してもよい。

【0041】

なお、本発明において、封止材として用いる場合の液状エポキシ樹脂組成物の粘度は、25℃において10,000ポイズ以下のものが好ましい。特に好ましくは10~1,000ポイズである。また、この組成物の成形方法、成形条件は、常法とすることができるが、好ましくは、先に100~120℃、0.5時間以上、その後165℃、1時間以上の条件で熱オープンキュアを行う。100~120℃での加熱が0.5時間未満では、硬化後にボイドが発生する場合がある。また165℃での加熱が1時間未満では、十分な硬化物特性が得られない場合がある。

【0042】

また、本発明の液状エポキシ樹脂組成物の靱性値 K_{1c} は3.5~6.0であることが好ましく、より好ましくは4.0~5.5である。靱性値 K_{1c} が3.5未満であると熱衝撃性、温度サイクル性が低下する場合がある。

【0043】

ここで、本発明に用いるフリップチップ型半導体装置としては、例えば図1に示したように、通常、有機基板1の配線パターン面に複数のバンプ2を介して半導体チップ3が搭載されているものであり、上記有機基板1と半導体チップ3との隙間（バンプ2間の隙間）にアンダーフィル材4が充填され、その側部がフ illet 材5で封止されたものとしてすることができるが、本発明の封止材は、特にアンダーフィル材として使用する場合に有効である。

【0044】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物をアンダーフィル材として用いる場合、その硬化物のガラス転移温度以下の膨張係数が20~40 ppm/℃であることが好

ましい。このような膨張係数とする手段としては、無機質充填剤を100～400重量部配合するなどの方法が採用し得る。

【0045】

なお、この場合、フィレット材用の封止材は公知のものでよく、特に上述したアンダーフィル材と同様の液状エポキシ樹脂組成物を用いることができるが、この場合はその硬化物のガラス転移温度以下の膨張係数が10～20ppm/℃であるものが好ましい。

【0046】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0047】

[実施例1～6、比較例1～4]

表1に示す成分を3本ロールで均一に混練することにより、10種の樹脂組成物を得た。これらの樹脂組成物を用いて、以下に示す試験を行った。その結果を表1に示す。

【0048】

[粘度]

BH型回転粘度計を用いて4rpmの回転数で25℃における粘度を測定した。

【0049】

[侵入テスト]

PI（ポリイミド）膜コートした10mm×10mmのシリコンチップを30mm×30mmのFR-4基板に約50μmのスペーサを用いて設置し、生じた隙間に、樹脂組成物を100℃で加熱したホットプレート上に設置させて溶融させた樹脂組成物を侵入させ、樹脂組成物が隙間を埋めたときの時間を測定した。

【0050】

[ボイドテスト]

PI膜コートした10mm×10mmのシリコンチップを30mm×30mm

のFR-4基板を用いて、ギャップ約 $50\mu\text{m}$ のフリップチップ型パッケージを用い、生じた隙間に樹脂組成物を侵入、硬化させ、ボイドの有無をC-SAM (SONIX社製) で確認した。

【0051】

[靱性値 K_{Ic}]

ASTM#D5045に基づき、常温の強靱性値 K_{Ic} を測定した。

【0052】

[T_g (ガラス転移温度)、CTE1 (膨張係数)、CTE2 (膨張係数)]

$5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ の硬化物試験片を用いて、TMA (熱機械分析装置) により毎分 5°C の速さで昇温した時の T_g を測定した。また、以下の温度範囲の膨張係数を測定した。

CTE1の温度範囲は $50\sim 80^\circ\text{C}$ 、CTE2の温度範囲は $200\sim 230^\circ\text{C}$ である。

【0053】

[接着力テスト]

PI膜コートしたシリコンチップ上に上面の直径 2mm 、下面の直径 5mm 、高さ 3mm の円錐台形状の試験片を載せ、 150°C で3時間硬化させた。硬化後、得られた試験片の剪断接着力を測定し、初期値とした。更に、硬化させた試験片をPCT ($121^\circ\text{C}/2.1\text{atm}$) で336時間吸湿させた後、接着力を測定した。いずれの場合も試験片の個数は5個で行い、その平均値を接着力として表記した。

【0054】

[PCT剥離テスト]

PI膜コートした $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ のシリコンチップを $30\text{mm}\times 30\text{mm}$ のFR-4基板を用いて、ギャップ約 $100\mu\text{m}$ のフリップチップ型パッケージを用い、生じた隙間に樹脂組成物を侵入、硬化させ、 $30^\circ\text{C}/65\%\text{RH}/192$ 時間後に最高温度 265°C に設定したIRリフローにて5回処理した後の剥離、更にPCT ($121^\circ\text{C}/2.1\text{atm}$) の環境下に置き、336時間後の剥離をC-SAM (SONIX社製) で確認した。

【0055】

[熱衝撃テスト]

P I 膜コートした 10 mm×10 mm のシリコンチップを 30 mm×30 mm の F R - 4 基板を用いて、ギャップ約 100 μ m のフリップチップ型パッケージを用い、生じた隙間に樹脂組成物を侵入、硬化させ、30℃／65%RH／192 時間後に最高温度 265℃に設定した I R リフローにて 5 回処理した後、-65℃／30 分、150℃／30 分を 1 サイクルとし、250, 500, 750 サイクル後の剥離、クラックを確認した。

【0056】

【表 1】

配合量(重量部)		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
C-100S		30						30	30	30	30
C-300S			35	35	35	35	40				
RE303S-L		63	58	58	58	58		63	63	63	63
RE600NM							53				
球状シリカ		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
KBM403		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
共重合体		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
溶剤 A		3	6				3		20		
溶剤 B				3							
溶剤 C					3						
溶剤 D						3					
溶剤 E										3	
溶剤 F											3
試験結果											
粘度(Pa・s/25℃)		20.5	8.8	21.1	25.8	19.9	19.8	110.9	2.2	17.1	21.1
40℃/24hr 後の粘度 (Pa・s/25℃)		55.5	20.5	52.5	62.8	87.5	88.1	322	16.8	280	340
侵入時間(sec)		25	18	26	31	25	27	205	15	20	24
ホフ試験		無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し	有り	有り
靱性値 K_{Ic}		4.0	3.7	4.2	4.3	4.5	4.3	4.5	2.2	3.1	3.4
Tg(℃)		105	86	100	104	110	109	115	35	60	79
CTE1(ppm/℃)		31	30	30	30	32	30	31	35	39	38
CTE2(ppm/℃)		120	115	113	115	115	121	113	125	164	144
剥離 試験	IR265℃ 5 回後	剥離 無	剥離 無	剥離 無	剥離 無	剥離 無	剥離 無	剥離 無	剥離 有	剥離 有	剥離 有
	PCT 336Hr 後	剥離 無	剥離 無	剥離 無	剥離 無	剥離 無	剥離 無	剥離 無	剥離 有	剥離 有	剥離 有
接着力 試験 (kgf/cm ²)	初期	186	168	175	183	193	185	195	15	117	125
	PCT 336Hr 後	126	89	103	117	145	133	134	0	55	0
熱衝撃 試験 不良率 (%)	250 サイクル	0	0	0	0	0	0	0	100	50	100
	500 サイクル	0	0	0	0	0	0	0	—	100	—
	750 サイクル	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—

溶剤 A: 2-エトキシエチルアセテート 沸点 156.3℃

溶剤 B: 2-ブトキシエチルアセテート 沸点 192℃

溶剤 C: ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 沸点 217.4℃

溶剤 D: PGMEA 沸点 146℃

溶剤E: カルビトール 沸点 202℃

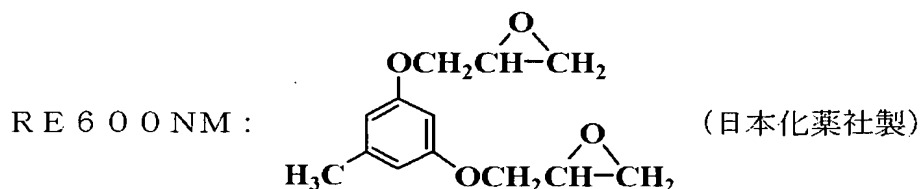
溶剤F: PGME 沸点 120℃

C-100S: ジエチルジアミノフェニルメタン (日本化薬社製)

C-300S: テトラエチルジアミノフェニルメタン (日本化薬社製)

RE303S-L: ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (日本化薬社製)

【化6】



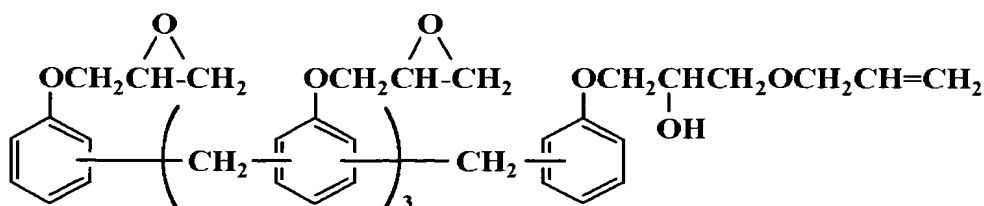
KBM403: シランカップリング剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業製)

球状シリカ: 最大粒径 24 μ m 以下、平均粒径 6 μ m の球状シリカ

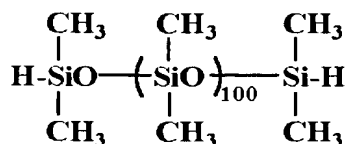
【0057】

【化7】

共重合体:



と



との付加反応生成物

【0058】

【発明の効果】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、シリコンチップの表面、特に感光性ポリイミド樹脂や窒化膜との密着性に優れた硬化物を与え、吸湿後のリフローの温度

が従来温度 2 4 0℃付近から 2 6 0～2 7 0℃に上昇しても不良が発生せず、更に P C T (1 2 0℃／2 . 1 a t m) などの高温多湿の条件下でも劣化せず、－6 5℃／1 5 0℃の温度サイクルにおいて数百サイクルを超えても剥離、クラックが起こらない半導体装置を提供することができる。

【 0 0 5 9 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の封止材を用いたフリップチップ型半導体装置の一例を示す断面図である。

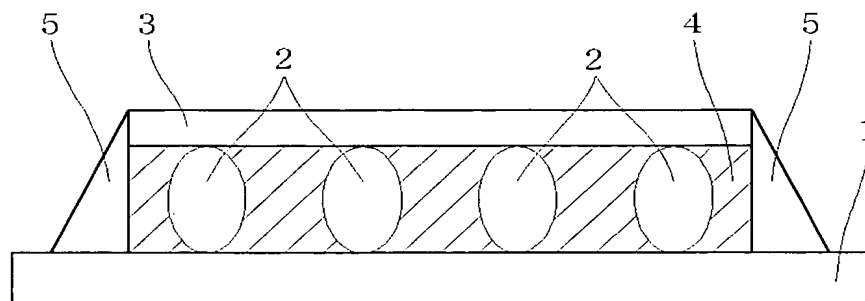
【符号の説明】

- 1 有機基板
- 2 バンプ
- 3 半導体チップ
- 4 アンダーフィル材
- 5 フィレット材

【書類名】

図面

【図 1】



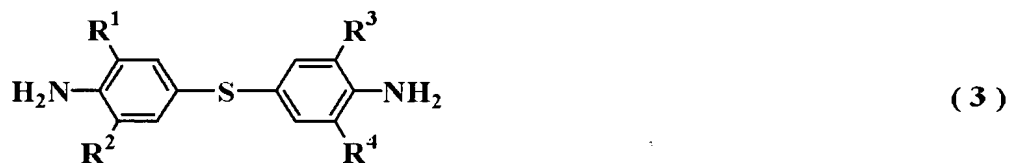
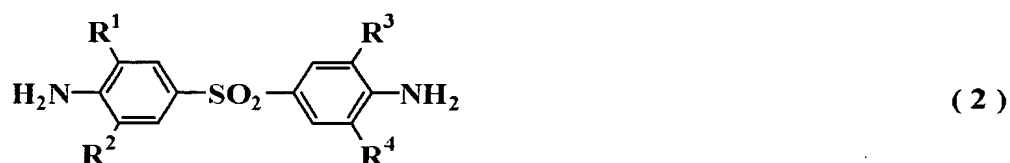
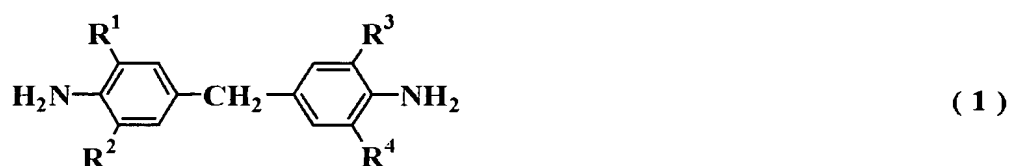
【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (A) 液状エポキシ樹脂

(B) 式(1)～(3)で表される芳香族アミン系硬化剤

【化1】



(R¹～R⁴はH又は一価炭化水素基)

(C) 無機質充填剤

(D) 沸点が130～250℃のエステル系有機溶剤

を含有する液状エポキシ樹脂組成物。

【効果】 本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、シリコンチップの表面、特に感光性ポリイミド樹脂や窒化膜との密着性に優れた硬化物を与える。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 9 8 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
 氏 名 信越化学工業株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 1 1 日
 [変更理由] 名称変更
 住所変更
 住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
 氏 名 信越化学工業株式会社